

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085315 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/79**,
18/16, B01J 31/02, C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050121

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2005 (13.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 005.0 6. März 2004 (06.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPYROU, Emmanouil**
[GR/DE]; Max-Reger-Strasse 23, 46282 Dorsten (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual
Property Management, PATENTE + MARKEN, BAU
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITIONS THAT CAN BE CURED AT LOW TEMPERATURES AND CONTAIN URET-
DIONE GROUPS

(54) Bezeichnung: BEI NIEDRIGER TEMPERATUR HÄRTBARE, URETDIONGRUPPENHALTIGE POLYURETHANZU-
SAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polyurethane compositions that can be cured at low temperatures and contain uretdione
groups.

(57) Zusammenfassung: Bei niedriger Temperatur härtbare, uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen.



WO 2005/085315 A1

Bei niedriger Temperatur härtbare, uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen, die bei
5 niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, Verfahren zur Herstellung derartiger
Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere
Lackbeschichtungen und Klebstoffen.

Extern oder intern blockierte Polyisocyanate stellen wertvolle Vernetzer für thermisch
10 vernetzbare Polyurethan (PUR)-Lack- und Klebstoffzusammensetzung dar.

So beschreibt z. B. die DE-OS 27 35 497 PUR-Lacke mit hervorragender Witterungs- und
Wärmestabilität. Die Vernetzer, deren Herstellung in der DE-OS 27 12 931 beschrieben wird,
bestehen aus ϵ -Caprolactam blockiertem Isocyanuratgruppen enthaltendem
15 Isophorondiisocyanat. Es sind auch urethan-, biuret- oder harnstoffgruppenhaltige
Polyisocyanate bekannt, deren Isocyanatgruppen ebenfalls blockiert sind.

Der Nachteil dieser extern blockierten Systeme besteht in der Abspaltung des
Blockierungsmittels während der thermischen Vernetzungsreaktion. Da das Blockierungsmittel
20 somit in die Umwelt emittieren kann, müssen aus ökologischen und arbeitshygienischen
Gründen besondere Vorkehrungen zur Reinigung der Abluft und/oder Wiedergewinnung des
Blockierungsmittels getroffen werden. Zudem weisen die Vernetzer eine geringe Reaktivität
auf. Es sind Härtungstemperaturen oberhalb von 170 °C erforderlich.

25 Die DE-OS 30 30 539 und DE-OS 30 30 572 beschreiben Verfahren zur Herstellung von
uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen, deren terminale Isocyanatgruppen mit
Monoalkoholen oder Monoaminen irreversibel blockiert sind. Nachteilig sind insbesondere die
Ketten abbrechenden Bestandteile der Vernetzer, die zu geringen Netzwerkichten der PUR-
Lackbeschichtungen und damit zu mäßigen Lösemittelbeständigkeiten führen.

30 Hydroxylgruppenterminierte, uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindungen sind

Gegenstand der EP 669 353. Sie weisen aufgrund ihrer Funktionalität von zwei eine verbesserte Resistenz gegenüber Lösemitteln auf. Den Zusammensetzungen auf Basis dieser uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate ist gemeinsam, dass sie bei der Härtingsreaktion keine flüchtigen Verbindungen emittieren. Allerdings liegen die Einbrenntemperaturen mit
5 mindestens 180 °C auf hohem Niveau.

Der Einsatz von Amidinen als Katalysatoren in PUR-Lackzusammensetzung wird in der EP 803 524 beschrieben. Diese Katalysatoren führen zwar zu einer Erniedrigung der Aushärtungstemperatur, zeigen aber eine beträchtliche Vergilbung, die im
10 Beschichtungsbereich allgemein unerwünscht ist. Ursache dieser Vergilbung sind vermutlich die reaktiven Stickstoffatome in den Amidinen. Diese können sich mit Luftsauerstoff zu N-Oxiden umsetzen, die für die Verfärbung verantwortlich sind.

In der EP 803 524 werden auch andere Katalysatoren erwähnt, die bislang für diesen Zweck
15 verwendet wurden, ohne aber eine besondere Wirkung auf die Aushärtetemperatur zu zeigen. Dazu gehören die aus der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, hochreaktive uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen zu finden, die sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aushärten lassen und sich insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen sowie von hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen hochreaktive Lack- und Klebstoffzusammensetzungen eignen.

25

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte Katalysatoren die Rückspaltung von Urettdiongruppen so stark beschleunigen, so dass sich bei Verwendung uretdionhaltiger Härter die Aushärtetemperatur von Polyurethanzusammensetzungen beträchtlich erniedrigen lässt.

30 Herkömmliche uretdionhaltige Polyurethanzusammensetzungen lassen sich unter normalen Bedingungen (DBTL-Katalyse) erst ab 180 °C aushärten. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen

Niedrigtemperatur härtenden Polyurethanzusammensetzungen kann bei schon ab 100 - 160 °C Aushärtungstemperatur nicht nur Energie und (Aushärtungs-)Zeit gespart werden, sondern es lassen sich auch viele temperatursensible Substrate beschichten bzw. verkleben, die bei 180 °C unerwünschte Vergilbungs-, Zersetzungs- und/oder Versprödungserscheinungen zeigen
5 würden. Neben Metall, Glas, Holz, Leder, Kunststoffen und MDF-Platten sind auch bestimmte Aluminiumuntergründe geeignet. Bei letzteren führt eine zu hohe Temperaturbelastung mitunter zu einer unerwünschten Änderung der Kristallstruktur.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind hochreaktive uretdiongruppenhaltige
10 Polyurethanzusammensetzungen im Wesentlichen enthaltend

- A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,
- 15 B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem vergleichbaren Amingehalt,
- C) mindestens einen Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste,
20 jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen
25 oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,
30 so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 – 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt,

und wobei die Katalysatoren C) mit einer inerten Hülle umgeben und damit verkapselt sein können, und

D) gegebenenfalls mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive Verbindung mit einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,

5 E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,

F) gegebenenfalls Lösemittel,

G) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe.

10 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Polyurethanzusammensetzungen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzungen zur Herstellung von flüssigen und pulverförmigen

15 Lackbeschichtungen auf Metall-, Kunststoff-, Glas-, Holz-, oder Ledersubstraten oder sonstigen hitzeresistenten Untergründen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzungen als Klebstoffzusammensetzungen für Verklebungen von

20 Metall-, Kunststoff-, Glas-, Holz-, oder Ledersubstraten oder sonstigen hitzeresistenten Untergründen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Metallbeschichtungszusammensetzungen, insbesondere für Automobilkarossen, Motor- und Fahrräder, Gebäudeteile und

25 Haushaltsgeräte, Holzbeschichtungszusammensetzungen, Glasbeschichtungszusammensetzungen, Lederbeschichtungszusammensetzungen und Kunststoffbeschichtungszusammensetzungen.

Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate sind wohlbekannt und werden beispielsweise in

30 US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724 sowie EP 417 603 beschrieben. Ein umfassender Überblick über industriell relevante Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten zu

Urettionen liefert das J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung von Isocyanaten zu Urettionen in Gegenwart löslicher Dimerisierungskatalysatoren wie z. B. Dialkylaminopyridinen, Trialkylphosphinen, Phosphorigsäure-triamiden oder Imidazolen. Die Reaktion - optional in Lösemitteln, bevorzugt aber in Abwesenheit von

5 Lösemitteln durchgeführt - wird bei Erreichen eines gewünschten Umsatzes durch Zusatz von Katalysatorgiften abgestoppt. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird im Anschluss durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Ist der Katalysator flüchtig genug, kann das Reaktionsgemisch im Zuge der Monomerabtrennung vom Katalysator befreit werden. Auf den Zusatz von Katalysatorgiften kann in diesem Fall verzichtet werden. Grundsätzlich ist zur

10 Herstellung von Urettiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten eine breite Palette von Isocyanaten geeignet. Erfindungsgemäß werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylen-diphenyl-diisocyanat (MDI), Toluidindiisocyanat (TDI) und

15 Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI) bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden IPDI und HDI.

Die Umsetzung dieser uretiongruppentragenden Polyisocyanate zu Urettiongruppen aufweisenden Härtern A) beinhaltet die Reaktion der freien NCO-Gruppen mit

20 hydroxylgruppenhaltigen Monomeren oder Polymeren, wie z. B. Polyestern, Polythioethern, Polyethern, Polycaprolactamen, Polyepoxiden, Polyesteramiden, Polyurethanen oder niedermolekularen Di-, Tri- und/oder Tetraalkoholen als Kettenverlängerer und gegebenenfalls Monoaminen und/oder Monoalkoholen als Kettenabbrecher und wurde schon häufig beschrieben (EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 oder EP 803 524).

25 Bevorzugte Urettiongruppen aufweisende Härter A) haben einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Urettiongruppen von 6 bis 18 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84). Bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol sowie monomere Dialkohole, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-(1,2) und -(1,3),

30 2,2-Dimethylpropan-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), 2-Methylpentandiol-1,5, 2,2,4-Trimethylhexandiol-(1,6), 2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6), Heptandiol-(1,7), Dodecandiol-

(1,12), Octadec-9-en-1,12-diol, Thiodiglykol, Octadecandiol-(1,18), 2,4-Di-methyl-2-propylheptandiol-(1,3), Diethylen-glykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, trans- und cis-1,4-Cyclo-hexandimethanol, eingesetzt.

Außer den Uretidiongruppen können die Härter auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-,
5 Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

Als hydroxylgruppen- oder amingruppenhaltigen Polymeren B) werden bevorzugt Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane, Polyamidamine, Polyether und/oder Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 – 500 (in mg KOH/Gramm) bzw. einem vergleichbaren Amingehalt
10 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30 - 150, einem mittleren Molekulargewicht von 500 - 6000 g/mol. Solche Bindemittel sind beispielsweise in EP 669 354 und EP 254 152 beschrieben worden. Selbstverständlich können auch Mischungen der obengenannten Polymere eingesetzt werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung mindestens eines Katalysators der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18
20 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch
25 eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, wobei diese Katalysatoren mit einer inerten Hülle umgeben und damit verkapselt sein können, in Polyurethanzusammensetzungen sowie die Katalysatoren selbst.

30 Die erfindungswesentlichen Katalysatoren C) genügen der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-,

Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-,
5 Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen,
10 Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, wobei diese Katalysatoren mit einer inerten Hülle umgeben und damit verkapselt sein können.

Beispiele für solche Katalysatoren unter C) sind Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriazolot, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenyl-
15 phosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphonium-decanoat und Tetrabutylphosphoniumfluorid.

Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Katalysatoren verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Tetrabutylphosphoniumhydroxyd eingesetzt. Sie sind in einer
20 Menge von 0,001 – 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und B) in der Lack- bzw. Klebstoffzusammensetzung enthalten. Die Katalysatoren können Kristallwasser enthalten, wobei dieses bei der Berechnung der eingesetzten Katalysatorenmenge nicht berücksichtigt wird, d. h. die Wassermenge wird herausgerechnet. Eine erfindungsgemäße Variante schließt
25 die polymere Anbindung solcher Katalysatoren C) an den Härter A) oder an die hydroxylgruppenhaltigen Polymeren B) mit ein. So können z. B. freie Alkohol-, Thio- oder Aminogruppen der Phosphoniumsalze mit Säure-, Isocyanat-, oder Glycidylgruppen der Härter A) oder hydroxylgruppenhaltige Polymere B) umgesetzt werden, um die Katalysatoren C) in den polymeren Verbund zu integrieren.

30

Beachtet werden muss in diesem Zusammenhang, dass die Aktivität dieser Katalysatoren in

Anwesenheit von Säuren deutlich abnimmt. Zu den herkömmlichen Reaktionspartnern der uretdionhaltiger Härter gehören hydroxylgruppenhaltige Polyester. Aufgrund der Herstellungsweise von Polyestern tragen diese mitunter in geringem Umfang noch Säuregruppen. In Gegenwart von solchen Säuregruppen tragenden Polyestern bietet es sich an, die erwähnten Katalysatoren entweder im Überschuss bezogen auf die Säuregruppen zu verwenden, oder aber reaktive Verbindungen zuzusetzen, die in der Lage sind, Säuregruppen abzufangen. Sowohl monofunktionelle als auch mehrfachfunktionelle Verbindungen können hierzu eingesetzt werden.

- 10 Reaktive säureabfangende Verbindungen D) sind in der Lackchemie allgemein bekannt. So setzen sich beispielsweise Epoxyverbindungen, Carbodiimide, Hydroxyalkylamide oder 2-Oxazoline, aber auch anorganische Salze wie Hydroxide, Hydrogencarbonate oder Carbonate mit Säuregruppen bei erhöhten Temperaturen um. In Frage kommen dabei z. B. Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), EPIKOTE 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A, Schell), Versaticsäureglycidylester, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether, POLYPOX R 16 (Pentaerythritetraglycidylether, UPPC AG) sowie ander Polypoxtypen mit freien Epoxygruppen, VESTAGON EP HA 320, (Hydroxyalkylamid, Degussa AG), aber auch Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin, 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat und Calciumcarbonat.
- 20 Selbstverständlich kommen auch Mischungen solcher Substanzen in Frage. Diese reaktive Verbindungen können in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 10 %, bevorzugt von 0,5 bis 3 %, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt werden.

- Säuren, die unter E) genannt werden, sind alle Stoffe, fest oder flüssig, organisch oder anorganisch, monomer oder polymer, die die Eigenschaften einer Brönstedt- oder einer Lewissäure besitzen. Als Beispiele seien genannt: Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Terephthalsäure, aber auch Copolyester oder Copolyamide mit einer Säurezahl von mindestens 20.

- 30 Als Lösemittel unter F) kommen alle flüssigen Substanzen in Frage, die nicht mit anderen Inhaltstoffen reagieren, z. B. Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, Solvesso 100, Solvesso

150, Methoxypropylacetat und Dibasicester.

Für die Polyurethanzusammensetzungen können die in der Lack- bzw. Klebstofftechnologie üblichen Zusatzstoffe G) wie Verlaufsmittel, z. B. Polysilicone oder Acrylate, Lichtschutzmittel
5 z. B. sterisch gehinderte Amine, oder andere Hilfsmittel, wie sie z. B. in EP 669 353 beschrieben wurden, in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Füllstoffe und Pigmente wie z. B. Titandioxid können in einer Menge bis zu 50 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung zugesetzt werden.

10 Optional können zusätzliche Katalysatoren, wie sie in der Polyurethanchemie bereits bekannt sind, enthalten sein. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, in Mengen von 0,001-1 Gew.-%.

15 Die Homogenisierung aller Bestandteile zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzung kann in geeigneten Aggregaten, wie z. B. beheizbaren Rührkesseln, Knetern, oder auch Extrudern, erfolgen, wobei Temperaturobergrenzen von 120 bis 130 °C nicht überschritten werden sollten. Die homogene Mischung aller Bestandteile kann je nach Ausgangsubstanzen bzw. nach der Verwendung von Lösemitteln, entweder fest oder
20 flüssig sein. Die gut vermischte Masse wird durch geeignete Auftragung (z.B. Walzen, Sprühen) auf das Substrat aufgebracht. Bei festen Formulierungen kann das Auftragen von sprühfertigen Pulvern auf geeignete Substrate nach den bekannten Verfahren, wie z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, oder elektrostatisches Wirbelsintern erfolgen. Nach dem Auftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 4 bis 60 Minuten auf
25 eine Temperatur von 60 bis 220 °C, vorzugsweise 6 bis 30 Minuten bei 80 bis 160 °C erhitzt.

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

Einsatzstoffe	Produktbeschreibung, Hersteller
VESTAGON BF 1540	Härter, Degussa AG, Coatings & Colorants, Urettdion-Gehalt: 16,8 %, Schmp.: 99-112 °C, T _G : 78 °C
TPAH	Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Aldrich

Schmp.: Schmelzpunkt; T_G: Glasübergangspunkt;

5

Allgemeine Herstellung Polyurethanzusammensetzungen

Die zerkleinerten Einsatzstoffe – Härter und Katalysator, werden in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bis maximal 130 °C homogenisiert. Nach dem

10 Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftsmühle auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen.

Polyurethanzusammensetzung A

95,25 Teile VESTAGON BF 1540 und 4,75 Teile TPAH wurden wie beschrieben im Extruder

15 bei 120 °C homogenisiert, gebrochen und gemahlen.

Lack-Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%):

Beispiel 1 basiert auf der Polyurethanzusammensetzung A

Beispiele	VESTAGON BF 1540	Butylacetat/Xylol 1:1	TPAH
1	38,1	60	1,9
V1*	40	60	-

20 * nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Die Polyurethanzusammensetzungen wurden im Lösemittel bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst, dann mit einem Rakel auf Stahlblech (Bonder 901) aufgerakelt und nach kurzem ablüften des Lösemittels in einem Umluftofen 30 min bei 150 °C ausgehärtet

(Trockenschichtdicke 25 - 30 μm).

Beispiele	MEK-Test	Pendelhärte [s]	Bemerkung
1	> 100	186	ausgehärtet
V1*	8	Nicht messbar	nicht ausgehärtet

- Der MEK-Test (Doppel-Hübe) spiegelt die Lösemittelbeständigkeit (Methylethylketon) der Beschichtung wieder, während die Pendelhärte eine Aussage über die Härte der Beschichtung zulässt. Beide sind abhängig von der Vernetzung der Beschichtung. Offensichtlich hat im erfindungsgemäßen Beispiel 1 eine ausreichende Vernetzung stattgefunden, im Vergleichsbeispiel 1 dagegen nicht.

Patentansprüche:

1. Hochreaktive uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen im Wesentlichen enthaltend

5 A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Urettdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,

10 B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,

C) mindestens einen Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

25

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

2. Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 1,

30 dadurch gekennzeichnet,

D) dass mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive Verbindung mit einem

Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 Gew.-%
enthalten ist

und/oder

- 5 E) dass mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem
Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung von 0,1 bis 10 %, enthalten ist.

3. Polyurethanzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass Lösemittel F) und/oder Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

10

4. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass uretdionhaltige Härter A) auf Basis von Isophorondiisocyanat (IPDI),
Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentadiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-
15 hexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornan-
diisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Toluidindiisocyanat (TDI) und
Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), allein oder in Mischungen, enthalten sind.

5. Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 4,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass uretdionhaltige Härter auf Basis von IPDI und/oder HDI enthalten sind.

6. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass uretdionhaltige Härter A) auf Basis hydroxylgruppenhaltiger Polyester, Polythioether,
Polyether, Polycaprolactame, Polyepoxide, Polyesteramide, Polyurethane,
niedermolekulare Di-, Tri- und/oder Tetraalkohole, Monoamine und/oder Monoalkohole,
allein oder in Mischungen, enthalten sind.

- 30 7. Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass Polyester und/oder monomere Dialkohole enthalten sind.

8. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass als hydroxylgruppenhaltige Polymere B) Polyester, Polyether, Polyacrylate,
Polyurethane und Polycarbonate, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
9. Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass Polyester mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g und einem mittleren
Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol enthalten sind.
10. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass Katalysatoren C), ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat,
Tetrabutylphosphoniumbenzotriazol, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenyl-
phosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphonium-
decanoat und Tetrabutylphosphoniumfluorid, enthalten sind.
- 20 11. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator C) Tributylphosphoniumhydroxyd enthalten ist.
12. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente D) Epoxyverbindungen, Carbodiimide, Hydroxyalkylamide, basische
Salze und/oder 2-Oxazoline enthalten sind.
13. Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 12,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass Triglycidyletherisocyanurat, EPIKOTE® 828, Versaticsäureglycidylester, Vestagon

EP HA 320, Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin und/oder 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

- 5 14. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure E) Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Terephthalsäure, aber auch Copolyester oder Copolyamide mit einer Säurezahl von mindestens 20 enthalten sind.

10

15. Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, uretdiongruppenhaltigen Polyurethanzusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend

- A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,
- 15 B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges und/oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
- 20 C) mindestens einen Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen,
- 25
- 30

Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt, durch Homogenisierung.

5

16. Verwendung mindestens eines Katalysators der Formel, $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, in Polyurethanzusammensetzungen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen, ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriacolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid eingesetzt werden.

18. Katalysator zur Beschleunigung der Aushärtung von Polyurethanzusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend einen uretdionhaltigen Härter und ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer, der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von

30

Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

19. Katalysator nach Anspruch 18, ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriacolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid.

20. Katalysator nach Anspruch 19, bestehend aus Tetrabutylphosphoniumhydroxid.

21. Verwendung von Polyurethanzusammensetzungen im Wesentlichen enthaltend

A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretidiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,

B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges und/oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,

C) mindestens einen Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere

Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt, zur Herstellung von flüssigen und pulverförmigen Lack- und Klebstoffzusammensetzungen.

22. Verwendung nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,

dass Ausgangsverbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14 enthalten sind.

23. Verwendung nach Anspruch 21 oder 22 zur Herstellung von flüssigen und pulverförmigen Lack- und Klebstoffzusammensetzungen für Metall, Kunststoff, Holz, Glas, Leder oder sonstige hitzeresistente Untergründe.

24. Metallbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanzusammensetzung aus

A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,

B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,

C) mindestens einem Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-,

Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere

5 Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-,

10 Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

15

25. Holzbeschichtungszusammensetzung, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanlackzusammensetzung aus

A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und

20 hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Urettdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,

B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,

25 C) mindestens einem Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere

30 Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen,

Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

10

26. Lederbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanlackzusammensetzung aus

A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,

B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,

C) mindestens einem Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen,

30

Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

5

27. Kunststoffbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanzusammensetzung aus

- A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,
- B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
- C) mindestens einem Katalysator der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

25

30

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

28. Metallbeschichtung nach Anspruch 24 für Automobilkarossen, Motor- und Fahrräder, Gebäudeteile und Haushaltsgeräte.
29. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 28,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens eine der Komponenten D) bis G) enthalten ist.
30. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass diese Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2005/050121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/79 C08G18/16 B01J31/02 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 245 719 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 2 October 2002 (2002-10-02) examples 1-3	18-20
X	US 2003/125554 A1 (BERNARD JEAN-MARIE ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) paragraph '0101!; example 1 paragraph '0019! - paragraph '0023!	18-20
X	DE 35 46 594 A1 (SYNTHOPOL CHEMIE DR.RER.POL.KOCH GMBH & CO KG; SYNTHOPOL CHEMIE DR.RER) 10 December 1987 (1987-12-10) page 3, line 14 - page 5, line 50 page 11, line 20; table IV	18,19
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2005

Date of mailing of the international search report

26/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 334 987 A (DEGUSSA AG) 13 August 2003 (2003-08-13) page 2, line 52 - page 4, line 43; claims 1-31; example 3</p> <p>-----</p>	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050121

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1245719	A	02-10-2002	DE 10115476 A1	10-10-2002
			CN 1379147 A	13-11-2002
			EP 1245719 A1	02-10-2002
			JP 2002363867 A	18-12-2002
			US 2002175310 A1	28-11-2002
US 2003125554	A1	03-07-2003	FR 2804112 A1	27-07-2001
			FR 2808528 A1	09-11-2001
			AU 3556501 A	31-07-2001
			CN 1400971 A	05-03-2003
			EP 1248772 A1	16-10-2002
			WO 0153277 A1	26-07-2001
			JP 2003524642 T	19-08-2003
DE 3546594	A1	10-12-1987	DE 3545891 A1	09-07-1987
EP 1334987	A	13-08-2003	DE 10205608 A1	21-08-2003
			CA 2417474 A1	11-08-2003
			EP 1334987 A2	13-08-2003
			JP 2003238891 A	27-08-2003
			US 2003153713 A1	14-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050121

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/79 C08G18/16 B01J31/02 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 245 719 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Beispiele 1-3	18-20
X	US 2003/125554 A1 (BERNARD JEAN-MARIE ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Absatz '0101!; Beispiel 1 Absatz '0019! - Absatz '0023!	18-20
X	DE 35 46 594 A1 (SYNTHOPOL CHEMIE DR.RER.POL.KOCH GMBH & CO KG; SYNTHOPOL CHEMIE DR.RER) 10. Dezember 1987 (1987-12-10) Seite 3, Zeile 14 - Seite 5, Zeile 50 Seite 11, Zeile 20; Tabelle IV	18,19
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/050121

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 1 334 987 A (DEGUSSA AG) 13. August 2003 (2003-08-13) Seite 2, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 43; Ansprüche 1-31; Beispiel 3 -----</p>	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050121

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1245719 A	02-10-2002	DE 10115476 A1	10-10-2002
		CN 1379147 A	13-11-2002
		EP 1245719 A1	02-10-2002
		JP 2002363867 A	18-12-2002
		US 2002175310 A1	28-11-2002
US 2003125554 A1	03-07-2003	FR 2804112 A1	27-07-2001
		FR 2808528 A1	09-11-2001
		AU 3556501 A	31-07-2001
		CN 1400971 A	05-03-2003
		EP 1248772 A1	16-10-2002
		WO 0153277 A1	26-07-2001
		JP 2003524642 T	19-08-2003
DE 3546594 A1	10-12-1987	DE 3545891 A1	09-07-1987
EP 1334987 A	13-08-2003	DE 10205608 A1	21-08-2003
		CA 2417474 A1	11-08-2003
		EP 1334987 A2	13-08-2003
		JP 2003238891 A	27-08-2003
		US 2003153713 A1	14-08-2003